

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP2004/018791

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 6 月 4 日

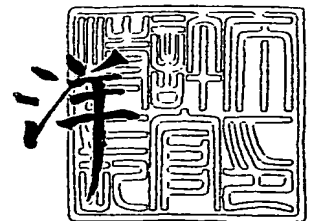
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 6 7 0 8 2  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 1 6 7 0 8 2 ]

出 願 人  
Applicant(s): 東京エレクトロン株式会社

2 0 0 4 年 1 0 月 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 9 4 0 4

【書類名】 特許願  
【整理番号】 JPP043054  
【提出日】 平成16年 6月 4日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C01B 13/11  
H01L 21/00

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 伊藤 規宏

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 徳野 圭哉

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 折居 武彦

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 中森 光則

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 飯野 正

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 斉藤 祐介

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 大野 宏樹

【特許出願人】  
【識別番号】 000219967  
【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100096644  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中本 菊彦

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 003403  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9107361

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

処理部内に収容された被処理体にオゾンガスを供給して処理を施すオゾン処理方法であって、

放電によって生成されたオゾンガスに水蒸気を混合させた後、混合させた混合流体を冷却して、水分とオゾンガスとを気液分離する工程と、

気液分離されたオゾンガスに水蒸気を混合させ、混合させた混合流体を、シリコン化合物に接触させてオゾンガス中の金属成分をシリコン化合物に吸着する工程と、

精製されたオゾンガスを上記処理部に供給する工程と、  
を有する、ことを特徴とするオゾン処理方法。

**【請求項 2】**

請求項 1 記載のオゾン処理方法において、

上記シリコン化合物に接触させた後の上記混合流体を冷却して、水分とオゾンガスとを気液分離する工程を更に有する、ことを特徴とするオゾン処理方法。

**【請求項 3】**

処理部内に収容された被処理体にオゾンガスを供給して処理を施すオゾン処理装置であって、

放電によりオゾンガスを生成するオゾン発生手段と、

上記オゾン発生手段により生成されたオゾンガスを上記処理部に供給するオゾンガス供給管路と、

第 1 の水蒸気生成手段により生成された水蒸気を上記オゾンガス供給管路に送る第 1 の水蒸気供給管路と、

上記オゾンガス供給管路に介設され、上記第 1 の水蒸気生成手段により生成された水蒸気とオゾンガスの混合気体を冷却する第 1 の冷却手段と、

上記第 1 の冷却手段によって冷却された混合流体を水分とオゾンガスとに気液分離する気液分離手段と、

第 2 の水蒸気生成手段により生成された水蒸気を、上記気液分離手段によって気液分離されたオゾンガスが流れる上記オゾンガス供給管路に送る第 2 の水蒸気供給管路と、

上記オゾンガス供給管路と第 2 の水蒸気供給管路の接続部の下流のオゾンガス供給管路に介設され、シリコン化合物を収容する金属成分吸着手段と、  
を具備することを特徴とするオゾン処理装置。

**【請求項 4】**

請求項 3 記載のオゾン処理装置において、

上記オゾンガス供給管路における上記金属成分吸着手段の下流側に接続された第 2 の冷却手段と、

上記オゾンガス供給管路に介設され、上記第 2 の冷却手段によって冷却された混合流体を水分とオゾンガスとに気液分離する第 2 の気液分離手段と、  
を更に具備することを特徴とするオゾン処理装置。

**【請求項 5】**

請求項 4 記載のオゾン処理装置において、

上記オゾンガス供給管路における上記金属成分吸着手段の下流側に接続され、第 3 の水蒸気生成手段により生成された水蒸気を上記オゾンガス供給管路中を流れるオゾンガスに送る第 3 の水蒸気供給管路を更に具備することを特徴とするオゾン処理装置。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】オゾン処理方法及びオゾン処理装置

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、例えば半導体ウエハやLCD用ガラス基板等の被処理体にオゾンガスを含む処理ガスを供給して処理を施すオゾン処理方法及びオゾン処理装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、半導体デバイスの製造工程においては、被処理体としての半導体ウエハやLCD用ガラス基板等（以下にウエハ等という）にレジスト液を塗布してレジスト膜を形成し、フォトリソグラフィ技術を用いて回路パターンを縮小してレジスト膜に転写し、これを現像処理し、その後、ウエハ等からレジスト膜を除去する一連の処理が施されている。

## 【0003】

また、上記レジスト膜の除去方法としては、近年の環境保全の観点から廃液処理が容易なオゾン（O<sub>3</sub>）を用いる方法が提案されている。この場合、オゾンを生成する手段として、一対の電極の間に例えばセラミックをコーティングした誘電体を挟み、その電極間に交流の高電圧を印加してできる放電空間に酸素を流すことによってオゾンを生成する無声放電式のオゾン発生器が一般に知られている（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】特開平1-282104号公報（第3頁右上欄第3～17行、第3図）

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、上記特開平1-282104号公報に記載の技術においては、セラミックをコーティングした誘電体（セル）を使用するため、セラミックに添加されている金属成分例えばクロム（Cr）が放電エネルギーによって誘電体からスパッタされて、生成されたオゾンガス中に含まれ、その状態でオゾンガスを用いてウエハ等の処理を行うと、Cr等の金属成分がウエハ等に付着するという問題があった。

## 【0005】

この発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、放電によって生成されたオゾンガス中に含まれる金属成分の除去（捕集）効率を高めて、最適なオゾン処理を行えるようにしたオゾン処理方法及びオゾン処理装置を提供することを目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記課題を解決するために、請求項1記載のオゾン処理方法は、処理部内に収容された被処理体にオゾンガスを供給して処理を施すオゾン処理方法であって、放電によって生成されたオゾンガスに水蒸気を混合させた後、混合させた混合流体を冷却して、水分とオゾンガスとを気液分離する工程と、気液分離されたオゾンガスに水蒸気を混合させ、混合させた混合流体を、シリコン化合物に接触させてオゾンガス中の金属成分をシリコン化合物に吸着する工程と、精製されたオゾンガスを上記処理部に供給する工程と、を有する、ことを特徴とする。

## 【0007】

請求項2記載のオゾン処理方法は、請求項1記載のオゾン処理方法において、上記シリコン化合物に接触させた後の上記混合流体を冷却して、水分とオゾンガスとを気液分離する工程を更に有する、ことを特徴とする。

## 【0008】

請求項3記載のオゾン処理装置は、請求項1記載のオゾン処理方法を具現化するもので、処理部内に収容された被処理体にオゾンガスを供給して処理を施すオゾン処理装置であって、放電によりオゾンガスを生成するオゾン発生手段と、上記オゾン発生手段によ

り生成されたオゾンガスを上記処理部に供給するオゾンガス供給管路と、第1の水蒸気生成手段により生成された水蒸気を上記オゾンガス供給管路に送る第1の水蒸気供給管路と、上記オゾンガス供給管路に介設され、上記第1の水蒸気生成手段により生成された水蒸気とオゾンガスの混合気体を冷却する第1の冷却手段と、上記第1の冷却手段によって冷却された混合流体を水分とオゾンガスとに気液分離する気液分離手段と、第2の水蒸気生成手段により生成された水蒸気を、上記気液分離手段によって気液分離されたオゾンガスが流れる上記オゾンガス供給管路に送る第2の水蒸気供給管路と、上記オゾンガス供給管路と第2の水蒸気供給管路の接続部の下流のオゾンガス供給管路に介設され、シリコン化合物を収容する金属成分吸着手段と、を具備することを特徴とする。

#### 【0009】

請求項4記載のオゾン処理装置は、請求項2記載のオゾン処理方法を具現化するもので、請求項3記載のオゾン処理装置において、上記オゾンガス供給管路における上記金属成分吸着手段の下流側に接続された第2の冷却手段と、上記オゾンガス供給管路に介設され、第2の冷却手段によって冷却された混合流体を水分とオゾンガスとに気液分離する第2の気液分離手段と、を更に具備することを特徴とする。この場合、第3の水蒸気生成手段により生成された水蒸気を上記オゾンガス供給管路中を流れるオゾンガスに送る第3の水蒸気供給管路を更に設ける方が好ましい（請求項5）。

#### 【0010】

この発明において、上記シリコン化合物には、例えば酸化シリコン（ $\text{SiO}_2$ ）、石英、セラミック等があるが、好ましくは高純度のシリコンである方がよい。また、上記金属成分吸着手段に収容されるシリコン化合物は、オゾンガスとの接触効率を上げるために、多数のチップ状（破片状）のシリコン化合物を用いる方がよい。

#### 【0011】

また、上記気液分離手段は、冷却手段によって冷却された混合流体を水分とオゾンガスとに気液分離するものであれば、その構造は任意でよく、例えば混合流体中の水分とオゾンガスとの比重差によって気液分離するバフファタンクや、冷却された混合流体を水中に供給して、オゾンガスを分離抽出する純水貯留タンク等を使用することができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

(1) 請求項1, 3記載の発明によれば、放電によって生成されたオゾンガスと水蒸気とを混合した後、このオゾンガスと水蒸気の混合流体を冷却することにより、オゾンガス中の金属成分を含む不純物を、凝縮された水蒸気の水分中に溶解し、不純物を溶解させた水分とオゾンガスとを気液分離し、分離されたオゾンガスと水蒸気の混合流体を、金属成分吸着手段のシリコン化合物に接触させてオゾンガス中の金属成分をシリコン化合物に吸着して、精製されたオゾンガスを処理部に供給することにより、オゾンガス中の金属成分例えばCrが除去（捕集）されたオゾンガスを処理部へ供給することができる。したがって、放電によって生成されたオゾンガス中に含まれるCr等の金属成分を効率良く除去（捕集）することができ、被処理体に金属成分が付着することのないオゾン処理を行うことができる。

#### 【0013】

(2) 請求項2, 4, 5記載の発明によれば、上記(1)に加えて更に金属成分吸着手段によって精製されたオゾンガスを直接、あるいは、該オゾンガスに水蒸気を混合し、再度冷却することにより、オゾンガス中の金属成分を含む不純物を、凝縮された水蒸気の水分中に溶解し、不純物を溶解させた水分とオゾンガスとを気液分離し、分離されたオゾンガスを処理部へ供給することができる。したがって、上記(1)に加えて更に放電によって生成されたオゾンガス中に含まれるCr等の金属成分を含む不純物を効率良く除去（捕集）することができ、被処理体に不純物が付着することのないオゾン処理を行うことができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0014】

以下に、この発明の最良の実施形態を添付図面に基づいて詳細に説明する。ここでは、この発明に係るオゾン処理装置を半導体ウエハのオゾン処理装置に適用した場合について説明する。

#### 【0015】

##### <第1実施形態>

図1は、上記オゾン処理装置の第1実施形態を示す概略構成図である。

#### 【0016】

上記オゾン処理装置は、放電によりオゾンガス（以下にO<sub>3</sub>ガスという）を生成するオゾン発生手段であるオゾン発生器Gと、このオゾン発生器Gにより生成されたO<sub>3</sub>ガスを処理部10に供給するオゾンガス供給管路1と、このオゾンガス供給管路1に介設され、O<sub>3</sub>ガス中の金属成分であるクロム（Cr）を吸着するシリコン化合物2aを収容する金属成分吸着手段2（以下にメタルトラップ2という）とを具備している。

#### 【0017】

この場合、上記オゾンガス供給管路1のオゾン発生器G側には、オゾン発生器Gによって生成されて、オゾンガス供給管路1中を流れるO<sub>3</sub>ガスに混合される水蒸気を生成する第1の水蒸気発生手段である第1の水蒸気発生器3が第1の水蒸気供給管路3aを介して接続されている。また、オゾンガス供給管路1における第1の水蒸気発生器3の下流側には、オゾン発生器G側からメタルトラップ2に向って、O<sub>3</sub>ガスと水蒸気の混合流体を冷却して、凝縮された水蒸気中の水分にO<sub>3</sub>ガス中の不純物を溶解込ます第1の冷却手段4と、この第1の冷却手段4によって生成された不純物を溶解込ませた水分とO<sub>3</sub>ガスとを気液分離する気液分離手段5が、順に介設されている。また、オゾンガス供給管路1における気液分離手段5とメタルトラップ2との間には、第2の水蒸気生成手段である第2の水蒸気発生器3Aによって生成された水蒸気を、気液分離手段5によって気液分離されたO<sub>3</sub>ガスに送る第2の水蒸気供給管路3bが接続されている。

#### 【0018】

なお、この場合、オゾンガス供給管路1は、耐食性に富む材料であるフッ素樹脂製部材（例えば、PFA）にて形成されている。このオゾンガス供給管路1におけるメタルトラップ2の下流側にはフィルタ6が介設されている。このフィルタ6によってO<sub>3</sub>ガス中に存在するパーティクル等の不純物が除去されて、処理部10に供給される。

#### 【0019】

上記オゾン発生器Gは、セラミックスをコーティングしたセル（電極）を用いた無声放電式のオゾン発生器にて形成されており、酸素源としての酸素（O<sub>2</sub>）ガスと、放電効率を上げるためのガス例えば窒素（N<sub>2</sub>）ガスとを供給して、オゾン発生セル（電極）に交流の高電圧を印加することによってオゾン（O<sub>3</sub>）ガスを生成するように構成されている。具体的には、オゾン発生器Gでは、例えば、1分間に4リットルの量が生成される。このようにして生成されるO<sub>3</sub>ガス中には、セルに添加されたクロム（Cr）が放電エネルギーによるスパッタによって弾き出されてO<sub>3</sub>ガス中に不純物として存在する。したがって、これらCrを含む不純物を除去（捕集）することが重要である。

#### 【0020】

上記メタルトラップ2は、オゾンガス供給管路1と同様に耐食性に富む材料であるフッ素樹脂製部材（例えば、PFA）にて形成される容器2b内に、シリコン化合物2a例えば高純度シリコンウエハを砕いてチップ状（破片状）にしたものが多数収容されている。シリコン化合物2aは、シリコンウエハ以外に例えば石英やセラミック等のチップ状（破片状）のものであってもよい。このメタルトラップ2の容器2bの下部にオゾンガス供給管路1の供給側（上流側）が接続され、容器2bの上部にオゾンガス供給管路1の排出側（下流側）が接続されている。

#### 【0021】

このように構成されるメタルトラップ2によれば、容器2bの下部側から容器2b内に流入するオゾンガスがシリコン化合物2aに接触して容器2bの上部から流出することで、オゾンガス中に不純物として存在するCr成分がシリコン化合物2aに吸着（捕集）さ

れる。

#### 【0022】

また、メタルトラップ2の容器2bの下部には、切換弁V1を介して洗浄液供給源7と純水供給源8が接続されると共に、図示しない乾燥空気供給源が接続され、かつ、ドレイン弁V2を介したドレイン管路9が接続されている。このように構成することにより、定期的にメタルトラップ2の容器2b内に洗浄液例えばフッ酸、塩酸等の酸性の薬液を供給してシリコン化合物2aに付着したCrを洗浄した後、リンス液である純水を供給してリンス処理を行い、その後、乾燥空気を供給して乾燥処理を施すことができる。したがって、メタルトラップ2におけるCrの吸着効率を一定の状態に維持することができる。なお、メタルトラップ2の洗浄ーリンスー乾燥処理を行う代わりにシリコン化合物2aをユニット化して交換可能にしてもよい。

#### 【0023】

上記第1及び第2の水蒸気発生器3、3Aは、供給される純水をヒータ（図示せず）によって加熱して、例えば10g/minの水蒸気を生成する能力を有しており、この水蒸気発生器3、3Aによって生成された水蒸気がオゾンガス供給管路1中を流れるO3ガスに混合される。この際、オゾンガス供給管路1中の流速は速く、かつ乱流状態であるので、O3ガスと水蒸気はメタルトラップ2に至るまでに混合された状態となる。この場合、オゾンガス供給管路1における水蒸気発生器3、3Aとの接続部と、メタルトラップ2との間の管路長さを長くすることにより、O3ガスと水蒸気との接触時間が長くなるので、O3ガスと水蒸気との混合が満遍なく均一に行われる。また、水蒸気の発生量を増大させることによってO3ガスと水蒸気との混合を満遍なく均一にすることができる。

#### 【0024】

上記第1の冷却手段4は、オゾンガス供給管路1と同様に耐食性に富む材料であるフッ素樹脂製部材（例えば、PFA）にて形成される冷却タンク40と、この冷却タンク40の下端側部に接続される冷却水供給管路42と、冷却タンク40の上端側部に接続される冷却水排出管路43とで主に構成されている。この場合、オゾンガス供給管路1の熱交換部41は、冷却タンク40の内部において上端部から下端部にかけてコイル状に配設されている。この熱交換部41もオゾンガス供給管路1と同様に耐食性に富む材料であるフッ素樹脂製部材（例えば、PFA）にて形成されている。また、冷却水供給管路42と冷却水排出管路43は、工場側の冷却水供給源に接続されて循環供給されるようになっている。

#### 【0025】

このように構成される第1の冷却手段4において、オゾンガス供給管路1の熱交換部41中を流れるO3ガスと水蒸気との混合流体は、冷却タンク40中に供給される冷却水（約20℃）との熱交換によって冷却され、水蒸気が凝縮される。このとき、水蒸気の水分が結露して、水分中にCrを含む不純物を溶け込ませて、O3ガスと隔離した状態にする。

#### 【0026】

上記気液分離手段5は、上端にオゾンガス供給管路1の供給側と排出側を接続し、下端にドレイン管路51を接続したバッファタンク50にて形成されている。なお、ドレイン管路51にはドレイン弁52が介設されている。

#### 【0027】

このように構成される気液分離手段5において、第1の冷却手段4によって不純物を溶け込ませた水分とO3ガスとの混合流体がバッファタンク50内に供給されると、比重差によって水分とO3ガスとが気液分離されて、水分はバッファタンク50の下方に落下し、O3ガスがオゾンガス供給管路1の排出側に流れ、メタルトラップ2に供給される。

#### 【0028】

一方、上記処理部10は、図4ないし図6に示すように、被処理体であるウエハWを収容する容器本体11と、容器本体11の上面を覆い、容器本体11に設けられた後述するベース20との間に処理空間S1を形成する蓋体30とで主要部が構成されている。

## 【0029】

容器本体11は、円盤状のベース20と、ベース20の外側に起立する円周壁21と、ベース20と円周壁21との間に周設される凹溝22とを備えている。

## 【0030】

この場合、蓋体30は、炭化珪素(SiC)の焼結体にて形成された下面板31と、この下面板31の上面に接合される熱伝導性のよい炭素鋼製補強板32と、下面板31と補強板32の縁部に配置されて、固定ボルト(図示せず)によって下面板31と補強板32とを固定する連結用リング部材33とで構成されている。また、補強板32の上面にはラバーヒータ34が接合されている。

## 【0031】

また、ベース20は、下面板31と同様に、SiCの焼結体にて形成された上面板25と、この上面板25の下面に接合される炭素鋼製補強板26と、フッ素樹脂製部材例えばPFAにて形成される円周壁21とで構成されており、円周壁21の頂面に設けられた2重の周溝27にそれぞれOリング23a, 23bが嵌着されている。なお、円周壁21の中心部にはステンレス鋼製の補強心材24が埋設されている。また、ベース20の補強板26の下面にもラバーヒータ28が接合されている。

## 【0032】

上記のように構成することにより、ベース20の円周壁21の上面と蓋体30の下面とを密着させて、処理空間S1を密閉することができる。

## 【0033】

また、処理空間S1を形成する面を、蓋体30の下面板31とベース20の上面板25をSiCの焼結体にて形成し、円周壁21をPFAにて形成することにより、処理空間S1内に供給されるO<sub>3</sub>ガスと水蒸気の混合流体からなる処理ガスに対して、Cr等の金属成分の抽出を極力抑制することができる。したがって、ウエハWが金属成分等によって汚染される恐れがない。

## 【0034】

なお、ベース20には、同一円周上の等間隔位置の3箇所に段付きの貫通孔29が設けられており、各貫通孔29内に支持ピン70が、昇降手段例えばシリンダ71によって昇降可能なわちベース20の上面から出沒可能に貫挿されている。この場合、支持ピン70は、ステンレス鋼製のピン本体70aと、ピン本体70aの上端に装着される大径円柱状のPFA製の支持部材70bとで構成されており、支持ピン70が下方に位置した状態において支持部材70bが段付き貫通孔29の上部大径孔部29a内に収納されるように構成されている。

## 【0035】

なお、ベース20の外周側上面には、オゾン処理(レジスト水溶化処理)時にウエハWを支持する例えばPTFE等の合成樹脂製部材によって形成される複数(図5では12個の場合を示す)の支持部材73が等間隔に設けられている。この支持部材73は、容器本体11に収容されたウエハW下面の周縁に当接し、収容位置に支持されたウエハW下面とベース20上面との間に約1mm程度の高さの隙間S2を形成する。

## 【0036】

また、周溝27には、オゾン処理室内に処理流体を導入する供給口74aと、オゾン処理室内に導入された処理流体を排出する排出口74bが容器本体11の中心に対して対向する位置に設けられ、供給口74aにはオゾンガス供給管路1が、また、排出口74bには排出管路75がそれぞれ接続されている。

## 【0037】

上記のように構成される処理部10は、複数(例えば8個)並設されており、各処理部10においてオゾン処理を施すことによって、以下のようにしてウエハWに形成されたレジスト膜を水溶性に変質している。すなわち、図示しない搬送アームによって容器本体11内に搬入されたウエハWを支持ピン70が受け取った後、搬送アームは容器本体11内から退避し、支持ピン70が下降して、ウエハWをベース20に設けられた支持部材73



上に載置する。これと同時に、又はその後、図示しない昇降手段によって蓋体 30 を下降させて、蓋体 30 の下面と円周壁 21 の上面とを Oリング 23 a, 23 b を介して圧接して、処理空間 S1 を密閉する。この状態で、不純物が除去された O<sub>3</sub>ガスと処理用の水蒸気との混合流体すなわち処理流体が処理空間 S1 内に供給されて、ウエハ W 上のレジスト膜を水溶性に変質する処理が施される。

#### 【0038】

上記のように構成されるオゾン処理装置によれば、まず、オゾン発生器 G によって生成された O<sub>3</sub>ガスに、第 1 の水蒸気発生器 3 によって生成された水蒸気を混合する。その後、O<sub>3</sub>ガスと水蒸気の混合流体を第 1 の冷却手段 4 によって冷却して、凝縮された水蒸気の水分中に O<sub>3</sub>ガス中の Cr 等の不純物を溶け込ませて、O<sub>3</sub>ガスと隔離状態にして、不純物を溶け込ませた水分と O<sub>3</sub>ガスとを気液分離手段 5 によって気液分離する。そして、気液分離された O<sub>3</sub>ガスに、第 2 の水蒸気発生器 3 A によって生成された水蒸気を混合させた後、混合させた混合流体をメタルトラップ 2 の容器 2 b 内に流入してシリコン化合物 2 a に接触させて、O<sub>3</sub>ガス中の Cr 成分をシリコン化合物 2 a にて吸着させて、O<sub>3</sub>ガスを精製することができる。

#### 【0039】

したがって、凝縮された O<sub>3</sub>ガスと水蒸気の混合流体を気液分離する工程の後に、メタルトラップ 2 による Cr 成分吸着工程を行って O<sub>3</sub>ガスを精製することができるので、ウエハ W のオゾン処理すなわちレジスト膜を水溶性に変質させる処理を最適に行うことができる。レジスト膜を水溶性に変質したウエハ W は、処理部 10 から洗浄部（図示せず）に搬送されて純水や薬液による洗浄によってレジスト膜が除去される。

#### 【0040】

なお、上記オゾン処理装置のメタルトラップ 2 を通過した O<sub>3</sub>ガスと、メタルトラップを通過しないオゾン発生器 G によって生成された O<sub>3</sub>ガスとをインピンジャで Cr 成分を捕集して、原子吸光光度計で分析したところ、メタルトラップ 2 を通過しない O<sub>3</sub>ガス中の Cr 濃度に対してメタルトラップ 2 を通過した O<sub>3</sub>ガス中の Cr 濃度を約 1/200 以下に抑えることができた。したがって、この発明に係るオゾン処理装置によれば、オゾン処理において、ウエハ W への Cr の付着を抑制することができる。

#### 【0041】

##### <第 2 実施形態>

図 2 は、上記オゾン処理装置の第 2 実施形態を示す概略構成図である。

#### 【0042】

第 2 実施形態は、オゾンガス供給管路 1 におけるメタルトラップ 2 の下流側に、第 2 の冷却手段 4 A、第 2 の気液分離手段 5 A 及びフィルタ 6 を順に介設した場合である。

#### 【0043】

なお、第 2 実施形態において、その他の部分は、第 1 実施形態と同じであるので、同一部分には同一符号を付して、説明は省略する。

#### 【0044】

第 2 実施形態のオゾン処理装置によれば、まず、オゾン発生器 G によって生成された O<sub>3</sub>ガスに、第 1 の水蒸気発生器 3 によって生成された水蒸気を混合する。その後、O<sub>3</sub>ガスと水蒸気の混合流体を第 1 の冷却手段 4 によって冷却して、凝縮された水蒸気の水分中に O<sub>3</sub>ガス中の Cr 等の不純物を溶け込ませて、O<sub>3</sub>ガスと隔離状態にして、不純物を溶け込ませた水分と O<sub>3</sub>ガスとを気液分離手段 5 によって気液分離する。そして、気液分離された O<sub>3</sub>ガスに、第 2 の水蒸気発生器 3 A によって生成された水蒸気を混合させた後、混合させた混合流体をメタルトラップ 2 の容器 2 b 内に流入してシリコン化合物 2 a に接触させて、O<sub>3</sub>ガス中の Cr 成分をシリコン化合物 2 a にて吸着させて、O<sub>3</sub>ガスを精製する。その後、メタルトラップ 2 を通過した O<sub>3</sub>ガスを第 2 の冷却手段 4 A によって冷却して、凝縮された水蒸気の水分中に O<sub>3</sub>ガス中の Cr 等の不純物を溶け込ませて、O<sub>3</sub>ガスと隔離状態にすることができる。そして、不純物を溶け込ませた水分と O<sub>3</sub>ガスとを第 2 の気液分離手段 5 A によって気液分離して、分離された O<sub>3</sub>ガスをオゾンガス供給管路 1 の排出

側に流し、フィルタ6を通過させて、O<sub>3</sub>ガス中に存在するパーティクル等の不純物が除去されたO<sub>3</sub>ガスを処理部10に供給することができる。

#### 【0045】

したがって、第2実施形態においては、メタルトラップ2によるCr成分吸着工程の後に、凝縮されたO<sub>3</sub>ガスを気液分離する工程を行ってO<sub>3</sub>ガスを精製することができるので、ウエハWのオゾン処理すなわちレジスト膜を水溶性に変質させる処理を最適に行うことができる。

#### 【0046】

##### <第3実施形態>

図3は、上記オゾン処理装置の第2実施形態を示す概略構成図である。

#### 【0047】

第3実施形態は、第3の水蒸気発生器3Bを、第3の水蒸気供給管路3cを介してオゾンガス供給管路1におけるメタルトラップ2の下流側に接続し、オゾンガス供給管路1における第3の水蒸気発生器3Bの接続部より下流側には、第2の冷却手段4A、第2の気液分離手段5A及びフィルタ6を順に介設した場合である。この場合、第1実施形態と同様に、第3の水蒸気発生器3Bの接続部と第2の冷却手段4Aとの間の管路長さを長くすることにより、O<sub>3</sub>ガスと水蒸気との接触時間が長くなるので、O<sub>3</sub>ガスと水蒸気との混合が満遍なく均一に行うことができる。

#### 【0048】

なお、第3実施形態において、その他の部分は、第1実施形態と同じであるので、同一部分には同一符号を付して、説明は省略する。

#### 【0049】

第3実施形態のオゾン処理装置によれば、まず、オゾン発生器Gによって生成されたO<sub>3</sub>ガスに、第1の水蒸気発生器3によって生成された水蒸気を混合する。その後、O<sub>3</sub>ガスと水蒸気の混合流体を冷却手段4によって冷却して、凝縮された水蒸気的水分中にO<sub>3</sub>ガス中のCr等の不純物を溶け込ませて、O<sub>3</sub>ガスと隔離状態にして、不純物を溶け込ませた水分とO<sub>3</sub>ガスとを気液分離手段5によって気液分離する。そして、気液分離されたO<sub>3</sub>ガスに、第2の水蒸気発生器3Aによって生成された水蒸気を混合させた後、混合させた混合流体をメタルトラップ2の容器2b内に流入してシリコン化合物2aに接触させて、O<sub>3</sub>ガス中のCr成分をシリコン化合物2aにて吸着させて、O<sub>3</sub>ガスを精製する。その後、メタルトラップ2を通過したO<sub>3</sub>ガスに、第3の水蒸気発生器3Bによって生成された水蒸気を混合した後、O<sub>3</sub>ガスと水蒸気の混合流体を第2の冷却手段4Aによって冷却して、凝縮された水蒸気的水分中にO<sub>3</sub>ガス中のCr等の不純物を溶け込ませて、O<sub>3</sub>ガスと隔離状態にすることができる。そして、不純物を溶け込ませた水分とO<sub>3</sub>ガスとを第2の気液分離手段5Aによって気液分離して、分離されたO<sub>3</sub>ガスをオゾンガス供給管路1の排出側に流し、フィルタ6を通過させて、O<sub>3</sub>ガス中に存在するパーティクル等の不純物が除去されたO<sub>3</sub>ガスを処理部10に供給することができる。

#### 【0050】

したがって、第2実施形態においては、メタルトラップ2によるCr成分吸着工程の後に、再度水蒸気を混合し、凝縮されたO<sub>3</sub>ガスと水蒸気の混合流体を気液分離する工程を行ってO<sub>3</sub>ガスを精製することができるので、ウエハWのオゾン処理すなわちレジスト膜を水溶性に変質させる処理を最適に行うことができる。

#### 【0051】

##### <その他の実施形態>

上記実施形態では、気液分離手段5、5Aがバッファタンク50によって形成される場合について説明したが、気液分離手段は必ずしもバッファタンク50限定されるものではなく、例えばバッファタンク50に代えて、純水貯留タンクにて形成し、この純水貯留タンクの下端部に冷却手段4に接続するオゾンガス供給管路1の供給側を接続し、純水貯留タンクの上端部に処理部10に接続するオゾンガス供給管路1の排出側を接続するようにしてもよい。

## 【0052】

また、上記実施形態では、この発明に係るオゾン処理装置が半導体ウエハの洗浄処理装置に適用される場合について説明したが、この発明は、これに限定されるものではない。例えば、基板は半導体ウエハに限らず、その他のLCD用ガラス基板やCD基板等であってもよい。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0053】

【図1】 この発明に係るオゾン処理装置の第1実施形態を示す概略構成図である。

【図2】 上記オゾン処理装置の第2実施形態を示す概略構成図である。

【図3】 上記オゾン処理装置の第3実施形態を示す概略構成図である。

【図4】 この発明における処理部の一例を示す概略断面図である。

【図5】 上記処理部の概略平面図である。

【図6】 上記処理部の密閉状態を示す要部拡大断面図である。

## 【符号の説明】

## 【0054】

G オゾン発生器 (オゾン発生手段)

1 オゾンガス供給管路

2 メタルトラップ (金属成分吸着手段)

2a シリコン化合物

2b 容器

3 第1の水蒸気発生器 (第1の水蒸気発生手段)

3A 第2の水蒸気発生器 (第2の水蒸気発生手段)

3B 第3の水蒸気発生器 (第3の水蒸気発生手段)

4 第1の冷却手段

4A 第2の冷却手段

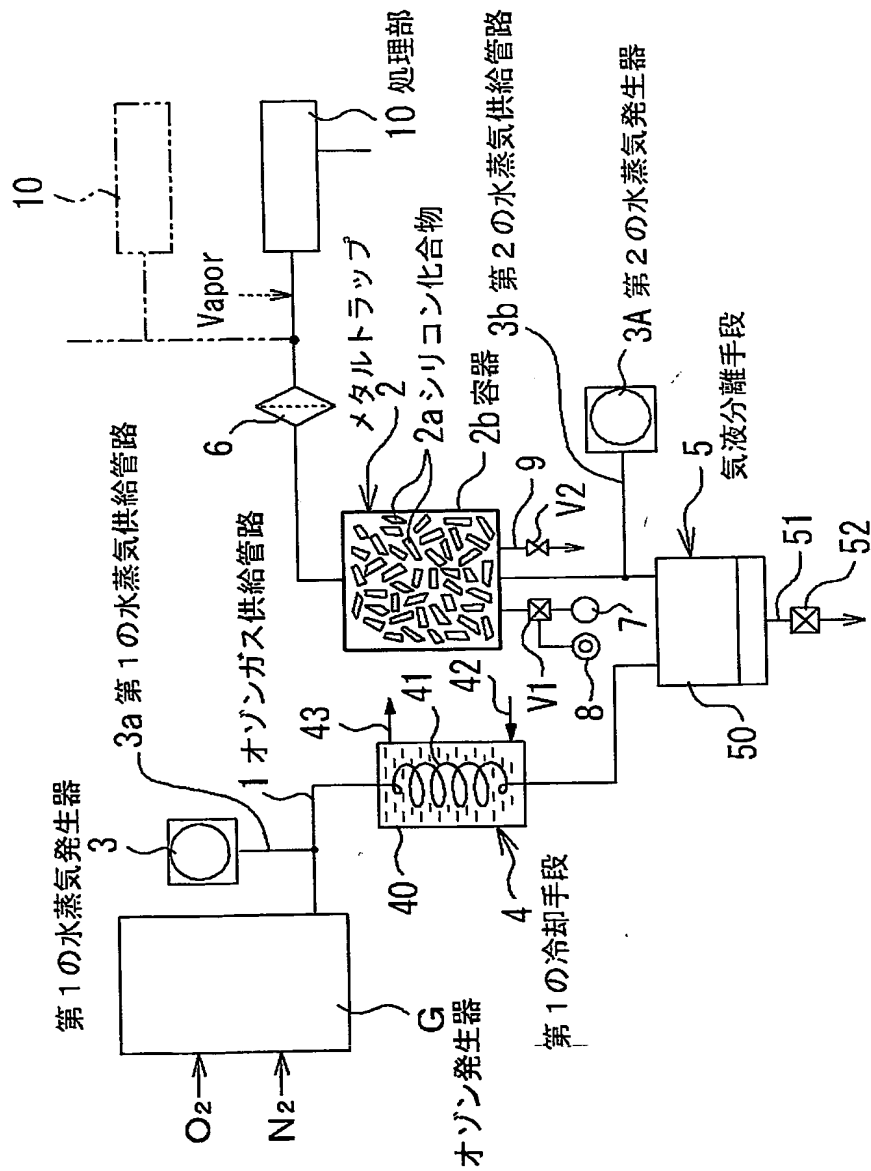
5 気液分離手段

5A 第2の気液分離手段

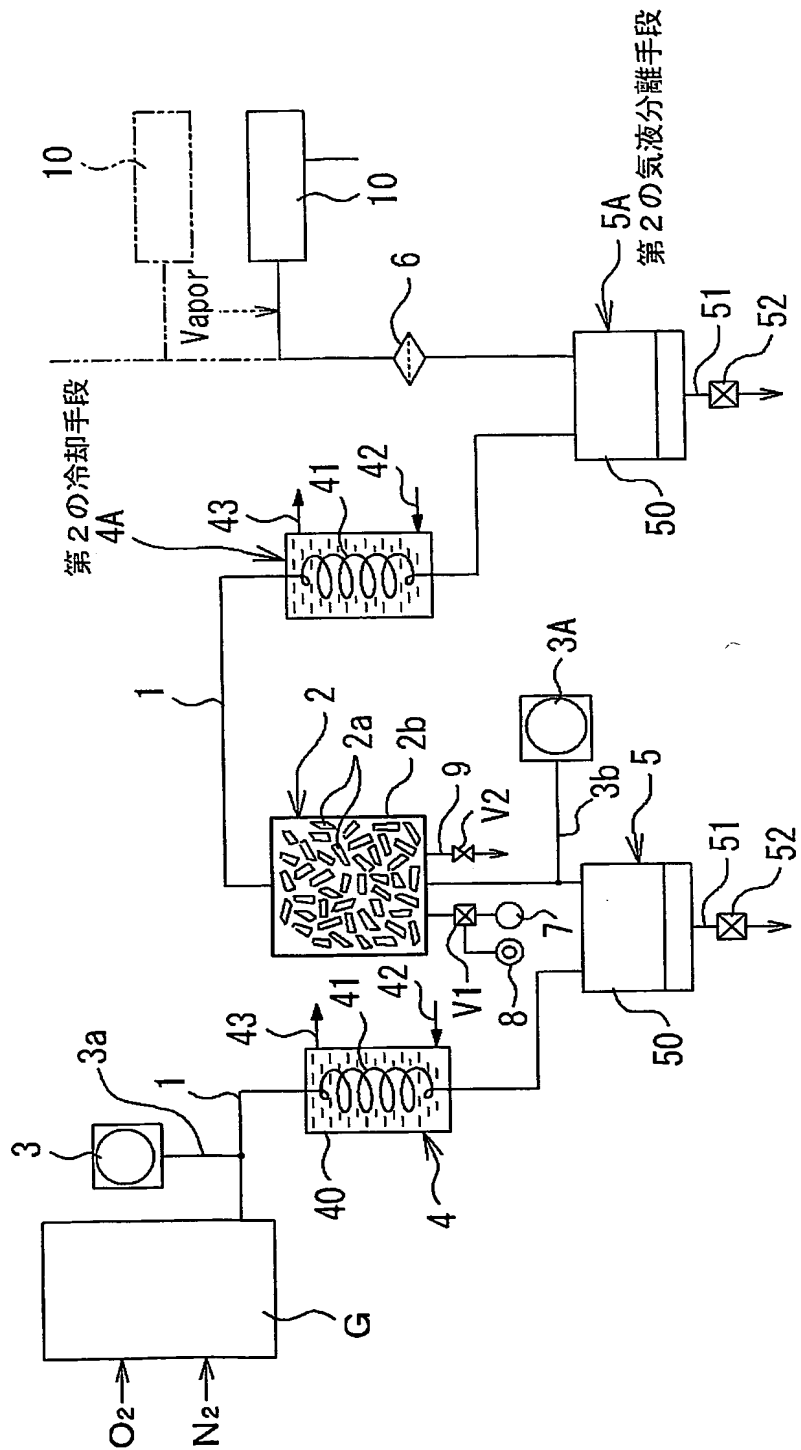
10 処理部

W 半導体ウエハ (被処理体)

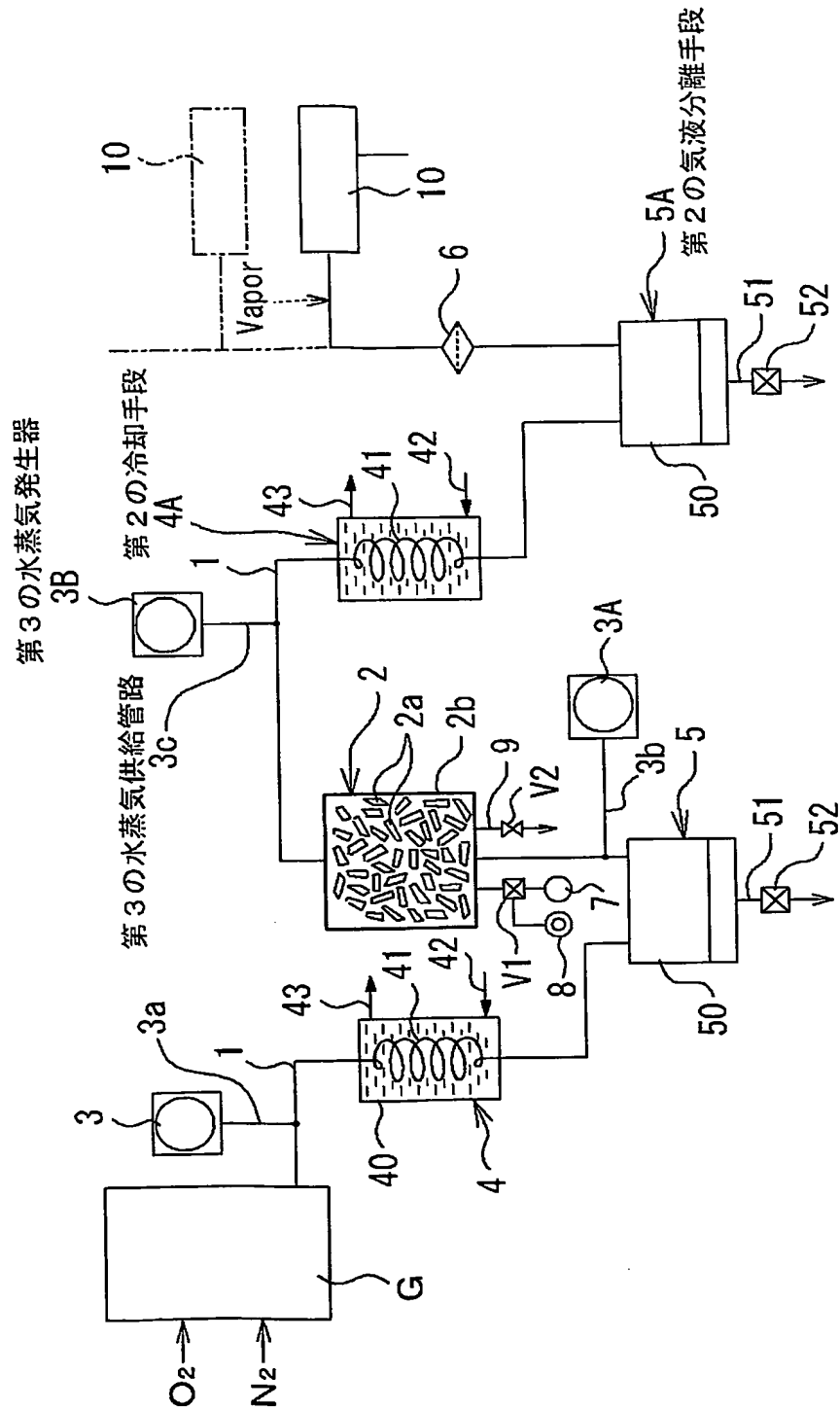
【書類名】 図面  
【図 1】



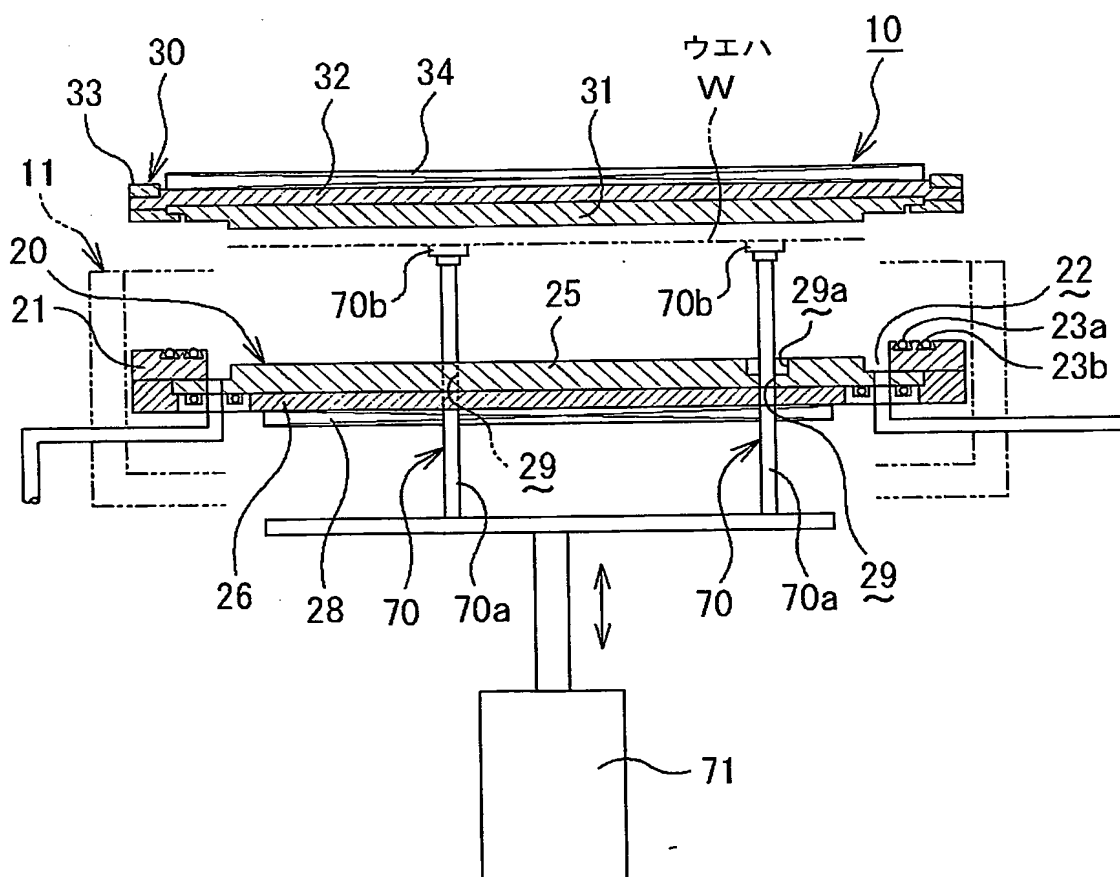
【図 2】



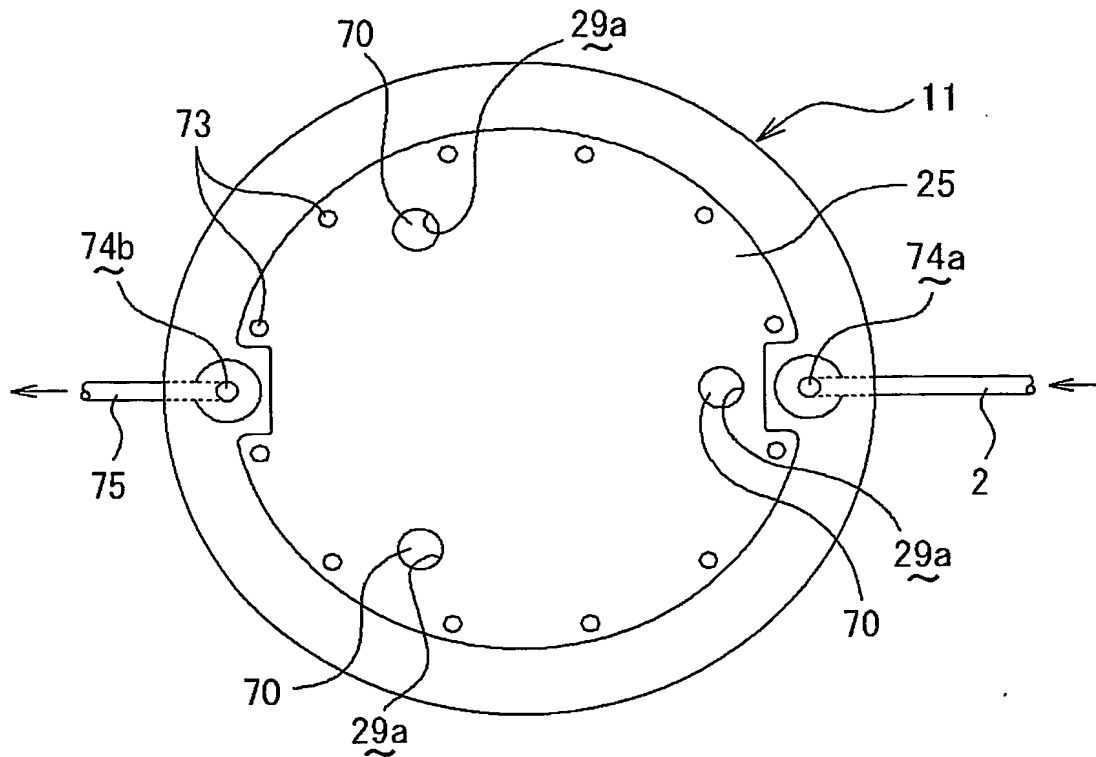
【図3】



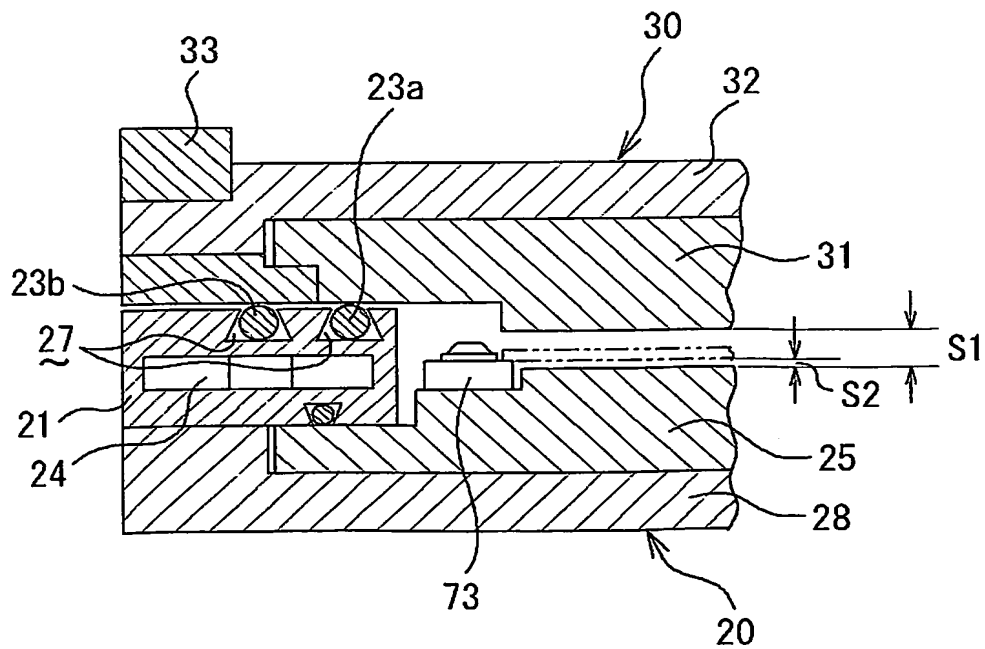
【図 4】



【図 5】



【図 6】





## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 放電によって生成されたオゾンガス中に含まれる金属成分の除去（捕集）効率を高めて、最適なオゾン処理を行えるようにしたオゾン処理方法及びオゾン処理装置を提供すること。

【解決手段】 オゾン発生器 G の放電によって生成された O<sub>3</sub> ガスに、第 1 の水蒸気発生器 3 によって生成された水蒸気を混合させた後、混合させた混合流体を冷却手段 4 によって冷却し、気液分離手段 5 によって水分とオゾンガスとを気液分離し、気液分離された O<sub>3</sub> ガスに、第 2 の水蒸気発生器 3 A によって生成された水蒸気を混合させ、混合させた混合流体を、メタルトラップ 2 のシリコン化合物に接触させて O<sub>3</sub> ガス中の金属成分をシリコン化合物に吸着して、精製された O<sub>3</sub> ガスを処理部 10 に供給する。

【選択図】 図 1

特願 2004-167082

出願人履歴情報

識別番号 [000219967]

1. 変更年月日	2003年 4月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区赤坂五丁目3番6号
氏 名	東京エレクトロン株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018791

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-167082  
Filing date: 04 June 2004 (04.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☒ **OTHER:** \_\_\_\_\_

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**